

12.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECD 13 JAN 2005

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 9 7 9 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 7 9 7 9 1]

出 願 人 三 菱 マ テ リ ア ル 株 式 会 社
Applicant(s):

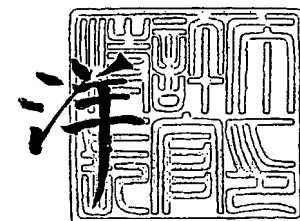
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 4 年 1 2 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 7 0 9 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 P6209
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01B 1/06
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂群那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
 社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 星野 孝二
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂群那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
 社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 足立 和則
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂群那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
 社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 駒田 紀一
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県那珂群那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会
 社 総合研究所那珂研究センター内
 【氏名】 山田 雅治
【特許出願人】
 【識別番号】 000006264
 【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100076679
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 富田 和夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094824
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鴨井 久太郎
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009173
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9708620

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ランタンガレド系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形された固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーピングしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に平均粒径： $0.2 \sim 0.6 \mu m$ のBドーピングしたセリア粒（以下、大径セリア粒という）が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に平均粒径： $0.01 \sim 0.09 \mu m$ のBドーピングしたセリア粒（以下、小径セリア粒という）が独立して焼着しており、かつニッケルの配合組成が厚さ方向に大きくなる傾斜組成を有し、固体電解質と接する焼結体の最内表面のニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積％であり、固体電解質から最も離れた焼結体の最外表面のニッケル比率が $60 \sim 99$ 体積％であることを特徴とする固体電解質型燃料電池用発電セル。

【請求項 2】

ランタンガレド系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形される固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーピングしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に前記大径セリア粒が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に前記小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル配合比率の異なった複数の層からなり、この複数の層は、固体電解質と接する最内層はニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積％であり、固体電解質と最も離れて積層された最外層はニッケル比率が $60 \sim 99$ 体積％であるように固体電解質から離れるにしたがってニッケル配合比率が増すように積層されていることを特徴とする固体電解質型燃料電池用発電セル。

【請求項 3】

前記ランタンガレート系酸化物イオン伝導体は、一般式： $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yAzO_3$ （式中、A=Co、Fe、Ni、Cuの1種または2種以上； $X=0.05 \sim 0.3$ ； $Y=0 \sim 0.29$ ； $Z=0.01 \sim 0.3$ ； $Y+Z=0.025 \sim 0.3$ ）で表される酸化物イオン伝導体であることを特徴とする請求項1または2記載の固体電解質型燃料電池用発電セル。

【請求項 4】

請求項1、2または3記載の固体電解質型燃料電池用発電セルを組み込んだことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】明細書

【発明の名称】固体電解質型燃料電池用発電セル

【技術分野】

【0001】

この発明は、固体電解質としてランタンガレート系固体電解質を用いた固体電解質型燃料電池用発電セルに関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、固体電解質型燃料電池は、水素ガス、天然ガス、メタノール、石炭ガスなどを燃料とすることができるので、発電における石油代替エネルギー化を促進することができる、さらに廃熱を利用することができるので省資源および環境問題の観点からも注目されている。この固体電解質型燃料電池の構造は、一般に、酸化物からなる固体電解質の片面に空気極を積層し、固体電解質のもう一方の片面に燃料極を積層してなる構造を有している発電セルと、この発電セルの空気極の外側に空気極集電体を積層させ、一方、発電セルの燃料極の外側に燃料極集電体を積層させ、前記空気極および燃料極の外側にそれぞれセパレータを積層させた構造を有している。この固体電解質型燃料電池は、一般に800～1000℃で作動するが、近年、作動温度が600～800℃の低温タイプのものが提案されている。

【0003】

前記低温タイプの固体電解質型燃料電池に組込まれる固体電解質の一つとして、ランタンガレート系酸化物イオン伝導体を用いることが知られており、このランタンガレート系酸化物イオン伝導体は、一般式： $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_3$ （式中、A=Co、Fe、Ni、Cuの1種または2種以上； $x=0.05\sim0.3$ ； $y=0\sim0.29$ ； $z=0.01\sim0.3$ ； $y+z=0.025\sim0.3$ ）で表される酸化物イオン伝導体であることが知られている（特許文献1参照）。

また、前記燃料極としては、B（ただし、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上）をBドーピングしたセリアとニッケルからなる焼結体を用いることが知られており、このBをBドーピングしたセリアは、一般式： $\text{Ce}_{1-m}\text{B}_m\text{O}_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 m は $0 < m \leq 0.4$ ）で表されること、およびBドーピングしたセリアとニッケルからなる焼結体は、多孔質な骨格構造を有するニッケルの表面にBドーピングした大径セリア粒が、図3に示されるように、前記多孔質な骨格構造のニッケル表面を取り囲むようにネットワーク構造を形成してニッケル表面に焼着していることが知られている（特許文献2参照）。

【特許文献1】特開平11-335164号公報

【特許文献2】特開平11-297333号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前記固体電解質型燃料電池は、小型化が求められると同時に高出力化が求められているが、従来のBドーピングしたセリアとニッケルを含む焼結体を燃料極とした発電セルを組込んだ固体電解質型燃料電池は十分な特性が得られず、そのため、固体電解質型燃料電池の小型化および高出力化の妨げとなっていた。

【課題を解決するための手段】

【0005】

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、高出力の固体電解質型燃料電池を得るべく研究を行った。その結果、

(イ)ランタンガレート系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形された固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、前記燃料極として、一般式： $\text{Ce}_{1-m}\text{B}_m\text{O}_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 m は $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーピングしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、図1に示されるように、多孔質な骨格構造のニ

出証特2004-3117095

BEST AVAILABLE COPY

ッケル表面に一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表される平均粒径： $0.2 \sim 0.6 \mu m$ のBドーブしたセリア粒（以下、大径セリア粒という）が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表される平均粒径： $0.01 \sim 0.09 \mu m$ のBドーブしたセリア粒（以下、小径セリア粒という）が独立して焼着しており、かつニッケルの配合組成が厚さ方向に大きくなる傾斜組成を有し、固体電解質と接する燃料極の最内表面のニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積%であり、燃料極の最外表面のニッケル比率は $60 \sim 99$ 体積%である燃料極を採用することにより発電出力を一層高めることができる、

（ロ）ランタンガレド系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形された固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、前記燃料極として、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーブしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、図1に示されるように、多孔質な骨格構造のニッケル表面に大径セリア粒が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に前記小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル配合比率の異なった複数の層からなり、この複数の層は、固体電解質と接する最内層はニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積%であり、固体電解質と最も離れて積層された最外層はニッケル比率が $60 \sim 99$ 体積%であるように固体電解質から離れるにしたがってニッケル配合比率が増すように積層されている燃料極を採用することにより発電出力を一層高めることができる、という研究結果が得られたのである。

【0006】

この発明は、かかる研究結果に基づいてなされたものであって、

（1）ランタンガレド系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形された固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーブしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に前記大径セリア粒が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に前記小径セリア粒が独立して焼着しており、かつニッケルの含有量が厚さ方向に大きくなる傾斜組成を有し、固体電解質と接する焼結体の最内表面のニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積%であり、固体電解質から最も離れた最外表面のニッケル比率が $60 \sim 99$ 体積%である固体電解質型燃料電池用発電セル

、

（2）ランタンガレド系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形される固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、

前記燃料極は、一般式： $Ce_{1-m}B_mO_2$ （式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、mは $0 < m \leq 0.4$ ）で表されるBドーブしたセリアとニッケルの焼結体からなり、この焼結体は、骨格構造を有する多孔質ニッケルの骨格表面に前記大径セリア粒が独立して焼着し、さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に前記小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル配合比率の異なった複数の層からなり、この複数の層は、固体電解質と接する最内層はニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積%であり、固体電解質と最も離れて積層された最外層はニッケル比率が $60 \sim 99$ 体積%であるように固体電解質から離れるにしたがってニッケル配合比率が増すように積層されている固体電解質型燃料電池用発電セル、

（3）前記ランタンガレート系酸化物イオン伝導体は、一般式： $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yAzO_3$ （式中、A=Co、Fe、Ni、Cuの1種または2種以上； $X=0.05 \sim 0.3$ ； $Y=0 \sim 0.29$ ； $Z=0.01 \sim 0.3$ ； $Y+Z=0.025 \sim 0.3$ ）で表される酸化物イオン伝導体である前記（1）または（2）記載の固体電解質型燃料電池用発電セル、

(4) 前記(1)、(2)または(3)記載の固体電解質型燃料電池用発電セルを組み込んだ固体電解質型燃料電池、に特徴を有するものである。

【0007】

図1は、この発明の固体電解質型燃料電池用発電セルにおける燃料極の組織構造を模式的に描いたものである。図1に示されるように、この発明の固体電解質型燃料電池用発電セルにおける燃料極はBドーブしたセリアからなる大径セリア粒が前記多孔質な骨格構造のニッケル表面に独立して焼着しており、この燃料極を組み込んだ発電セルを採用することにより固体電解質型燃料電池の特性を高めることができる。

その理由として、以下に示される理由が考えられる。すなわち、図1に示されるようなBドーブしたセリアからなる大径セリア粒が前記多孔質な骨格構造のニッケル表面に独立して焼着している燃料極を発電セルの燃料極として採用すると、固体電解質型燃料電池の作動時は燃料極のニッケルは局所的に発熱量が大きいため熱膨張し、一方、セリアの価数が+3価から+4価になって体積が収縮するものの、図1のようなマイクロ組織では、Bドーブしたセリアがほとんどネットワークを形成していないので、膨張率差の影響がほとんど現れず、Bドーブしたセリアとニッケルの剥離が生じない。

さらに図1のようなマイクロ組織では、前記独立して焼着している大径セリア粒の他に微細なBドーブしたセリアからなる小径セリア粒が大径セリアと大径セリアの隙間のニッケル表面に焼着しており、この微細な小径セリア粒がニッケルの膨張に伴って発生するニッケル金属の露出面積を減少させ、発電セルの特性を1層向上させる。

これに対して、図3に示される従来の固体電解質型燃料電池用発電セルにおける燃料極は、セリアがネットワークを組んで連結しているため膨張率差の影響が大きく受けやすく、セリア引っ張り応力を受けて内部歪を内蔵し、またセリアとニッケルが剥離してしまう結果、所望の固体電解質型燃料電池の特性が得られなくなる。

【0008】

さらに、この発明の固体電解質型燃料電池用発電セルにおける燃料極は、ニッケルの含有量が厚さ方向に大きくなる傾斜組成を有し、固体電解質と接する焼結体の最内表面のニッケル比率が0.1～20体積%であり、固体電解質から最も離れた最外表面のニッケル比率が60～99体積%である燃料極とすることが好ましい。この場合、ニッケル配合比率の異なった複数の層からなり、この複数の層は、固体電解質と接する最内層はニッケル比率が0.1～20体積%であり、固体電解質と最も離れて積層された最外層はニッケル比率が60～99体積%であるように固体電解質から離れるにしたがってニッケル配合比率が増すように積層されていても良い。

この発明の固体電解質型燃料電池用発電セルは、一般式： $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{AzO}_3$ (式中、A=Co、Fe、Ni、Cuの1種または2種以上； $X=0.05\sim0.3$ ； $Y=0\sim0.29$ ； $Z=0.01\sim0.3$ ； $Y+Z=0.025\sim0.3$) で表されるランタンガレート系酸化物イオン伝導体を固体電解質とし、また一般式： $\text{Ce}_{1-m}\text{B}_m\text{O}_2$ 、(式中、BはSm、Gd、Y、Caの1種または2種以上、 m は $0<m\leq 0.4$) で表されるBドーブしたセリアとニッケルを含み、ネットワークを組んでいる多孔質なニッケル骨格構造の表面に前記Bドーブしたセリア粒が多孔質な骨格構造のニッケル表面に独立して焼着している燃料極としてこれらを組み合わせたこともこの発明の特徴の一つである。Bドーブしたセリアはランタンガレート系固体電解質と相性が良く、 1350°C 以下の条件でランタンガレート系固体電解質に焼きつけると、燃料極として有効に作用し、高特性を有する固体電解質型燃料電池用発電セルを製造することができる。

【0009】

この発明の燃料極およびこの燃料極を有する固体電解質型燃料電池用発電セルにおいて、多孔質な骨格構造のニッケル表面に独立して焼着しているBドーブしたセリアからなる大径セリア粒の平均粒径を $0.2\sim0.6\mu\text{m}$ に限定したのは、従来から知られているBドーブしたセリアの粒径は $0.1\sim2\mu\text{m}$ の範囲内にあり、この発明の大径セリア粒の粒径も従来の粒径の範囲内に含まれるので特に説明する必要はないが、この発明の燃料極を構成する大径セリア粒の粒径は従来の粒径に比べて一層微細な $0.2\sim0.6\mu\text{m}$ の範囲内

に最大ピークを有する粒度分布を示し、さらに前記大径セリア粒がニッケル表面に独立して焼着していることが大きな特徴である。さらに前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間にさらにニッケル表面に独立しての平均粒径: $0.01 \sim 0.09 \mu\text{m}$ の前記小径セリア粒が焼着していることである。小径セリア粒の平均粒径を $0.01 \sim 0.09 \mu\text{m}$ に定めたのは、小径セリア粒の平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満となるような独立した小径セリア粒を形成することは困難である理由によるものであり、一方、 $0.09 \mu\text{m}$ を越えると、前記大径セリア粒と大径セリア粒の隙間に独立して焼着することが困難となり、所望の効果が得られないからである。

【発明の効果】

【0010】

この発明の燃料極を設けてなる発電セルを組込んだ固体酸化物型燃料電池は、固体酸化物燃料電池の低温作動化に適用でき、さらに燃料電池発電モジュールのコンパクト化、高効率化が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

<発電セルの製造>

ランタンガレート系固体電解質原料粉末を製造:

酸化ランタン、炭酸ストロンチウム、酸化ガリウム、マグネシア、酸化コバルトのそれぞれ試薬級の粉体を用意し、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ で示される組成となるよう秤量し、ボールミル混合の後、空气中、 1350°C に3時間加熱保持し、得られた塊状焼結体をハンマーミルで粗粉碎の後、ボールミルで微粉碎して、平均粒径 $1.3 \mu\text{m}$ のランタンガレート系固体電解質原料粉末を製造した。

【0012】

サマリウムをドーブしたセリアの超微粉を含むエタノール溶液の製造:

次に、 0.5 mol/L の硝酸セリウム水溶液8部と 0.5 mol/L の硝酸サマリウム水溶液2部の混合水溶液に 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下し、酸化セリウムと酸化サマリウムを共沈させた。次いで、生成した粉末を遠心分離機を用いて沈降させ、上澄みを捨て、蒸留水を加えて攪拌・洗浄し、遠心分離機を用いて再度沈降させ、この操作を6回繰り返して洗浄した。次いで、遠心分離機で沈降させ、エタノールを加えて攪拌し、遠心分離機を用いて再度沈降させ、この操作を3回繰り返して溶液を水からエタノールに置換し、サマリウムをドーブしたセリア（以下、SDCという）の超微粉を含むエタノール溶液を作製した。得られたSDCの超微粉を含むエタノール溶液の一部を取りだし、セリアの超微粉の粒径をレーザー回折法で測定したところ、平均粒径 $0.04 \mu\text{m}$ であった。

【0013】

サマリウムをドーブしたセリア粉の製造:

0.5 mol/L の硝酸セリウム水溶液8部と 0.5 mol/L の硝酸サマリウム水溶液2部の混合水溶液に 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下し、酸化セリウムと酸化サマリウムを共沈させ、ろ過した後、純水での攪拌洗浄とろ過を6回繰返して水洗し、酸化セリウムと酸化サマリウムの共沈粉を製造し、これを空气中、 1000°C に3時間加熱保持して、 $(\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2})\text{O}_2$ の組成を有する平均粒径約 $0.8 \mu\text{m}$ のSDC粉を製造した。

【0014】

酸化ニッケル粉の製造:

1 mol/L の硝酸ニッケル水溶液に 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら滴下し、水酸化ニッケルを沈殿させ、ろ過した後、純水での攪拌洗浄とろ過を6回繰返して水洗し、これを空气中、 900°C に3時間加熱保持して、平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ の酸化ニッケル粉を製造した。

【0015】

サマリウムストロンチウムコバルタイト系空気極原料粉末の製造:

酸化サマリウム、炭酸ストロンチウム、酸化コバルトのそれぞれ試薬級の粉体を用意し、 $(\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$ で示される組成となるよう秤量し、ボールミル混合の後、空气中、1000℃に3時間加熱保持し、得られた粉体をボールミルで微粉碎して、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ のサマリウムストロンチウムコバルタイト系空気極原料粉末を製造した。

【0016】

ランタンガレート系固体電解質の製造：

前記ランタンガレート系固体電解質原料粉末をトルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーとし、ドクターブレード法で薄板状に成形し、円形に切り出した後、空气中1450℃に4時間加熱保持して焼結し、厚さ $200\mu\text{m}$ 、直径120mmの円板状のランタンガレート系固体電解質を製造した。

【0017】

燃料極の成形・焼き付け：

前記酸化ニッケル粉と前記SDC粉を10：90の体積比率で混合し、トルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーとし、このスラリーをスクリーン印刷法で、前記ランタンガレート系固体電解質の一方の面に、平均厚さ： $1\mu\text{m}$ になるようにスラリーを塗布し、乾燥することにより第1グリーン層を成形した。

さらに、前記酸化ニッケル粉と前記SDCの超微粉を含むエタノール溶液を酸化ニッケルとSDCが体積比率で60：40になるように混合し、さらにトルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーとし、このスラリーを前記乾燥した第1グリーン層の上にスクリーン印刷法で厚さ： $30\mu\text{m}$ となるようにスラリー層を形成し、乾燥して第2グリーン層を形成した。

次いで、このランタンガレート系固体電解質の一方の面に第1グリーン層および第2グリーン層からなる複数のグリーン層を形成したものを空气中、1250℃に3時間加熱保持することによりランタンガレート系固体電解質の一方の面に図4に示される燃料極第1層および燃料極第2層からなる燃料極を焼付け形成した。

【0018】

空気極の成形・焼付け：

前記サマリウムストロンチウムコバルタイト系空気極原料粉をトルエン-エタノール混合溶媒にポリビニルブチラルとフタル酸Nジオクチルを溶解した有機バインダー溶液と混合してスラリーを作製し、このスラリーをランタンガレート系固体電解質の他方の面にスクリーン印刷法により厚さ： $30\mu\text{m}$ になるように成形し乾燥したのち、空气中、1100℃に5時間加熱保持して、図4に示される空気極を成形・焼きつけた。

【0019】

このようにして、図4に示される固体電解質、燃料極および空気極からなる本発明固体電解質型燃料電池用発電セル（以下、本発明発電セルと言う）を製造し、得られた本発明発電セルの燃料極の上に厚さ1mmの多孔質ニッケルからなる燃料極集電体を積層し、一方、本発明発電セルの空気極の上に厚さ1.2mmの多孔質銀からなる空気極集電体を積層し、さらに前記燃料極集電体および空気極集電体の上にセパレータを積層することにより図5に示される構成の本発明固体電解質型燃料電池を作製した。

【0020】

さらに比較のために、下記に示される方法で従来固体電解質型燃料電池を作製した。まず、1N-硝酸ニッケル水溶液、1N-硝酸セリウム水溶液を1N-硝酸サマリウム水溶液をそれぞれ用意し、 NiO と $(\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2})\text{O}_2$ が体積比率で60：40のになるように秤量し、混合して、霧化器で溶液を霧化し、空気をキャリアガスとして縦型管状炉に導入、1000℃に加熱して、 NiO と $(\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2})\text{O}_2$ が体積比率で60：40となる酸化物複合粉末を得た。この酸化物複合粉末を用いてスラリーを作製し、このスラリーを用いて実施例で作製したランタンガレート系固体電解質の一方の面に塗布し焼結して燃料極を形成し、さら

に空気極を形成して発電セルを製造した。この発電セルに形成された燃料極は、図 3 に示されるように、SDC が多孔質な骨格構造のニッケル表面を取り囲むネットワーク構造を有していた。この発電セルの片面に燃料極集電体を積層しさらにその上にセパレータを積層し、一方、従来の発電セルの他方の片面に空気極集電体を積層しさらにセパレータを積層することにより図 5 に示される従来固体電解質型燃料電池を作製した。

【0 0 2 1】

実施例 1

このようにして得られた本発明固体電解質型燃料電池および従来固体電解質型燃料電池を用いて、次の条件で発電試験を実施し、その結果を表 1 に示した。

< 発電試験 >

温度：750℃、

燃料ガス：水素、

燃料ガス流量：1.02L/min (=9 c c /nin/cm²)、

酸化剤ガス：空気、

酸化剤ガス流量：5.1L/min (=45 c c /nin/cm²)、

の発電条件で発電させ、負荷電流密度、燃料利用率、セル電圧、出力、出力密度および発電効率を測定し、その結果を表 1 に示した。

【0 0 2 2】

BEST AVAILABLE COPY

【表 1】

種別	負荷電流密度 (A/cm ²)	燃料利用率 (%)	セル電圧 (V)	出力 (W)	出力密度 (W/cm ²)	発電効率 LHV (%)
本発明固体電解質型 燃料電池	1.015	80	0.624	73.7	0.652	41.0
従来固体電解質型燃 料電池	0.90	70	0.472	54.3	0.480	30.2

【0023】

表 1 に示される結果から、本発明固体電解質型燃料電池と従来固体電解質型燃料電池とは、燃料極の構成が相違するのみで、その他の構成は同じであるが、本発明固体電解質型燃料電池は従来固体電解質型燃料電池と比べて、負荷電流密度、燃料利用率、セル電圧、出力、出力密度、および発電効率がいずれも優れた値を示すことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図 1】 この発明の燃料極の組織を示す説明図である。

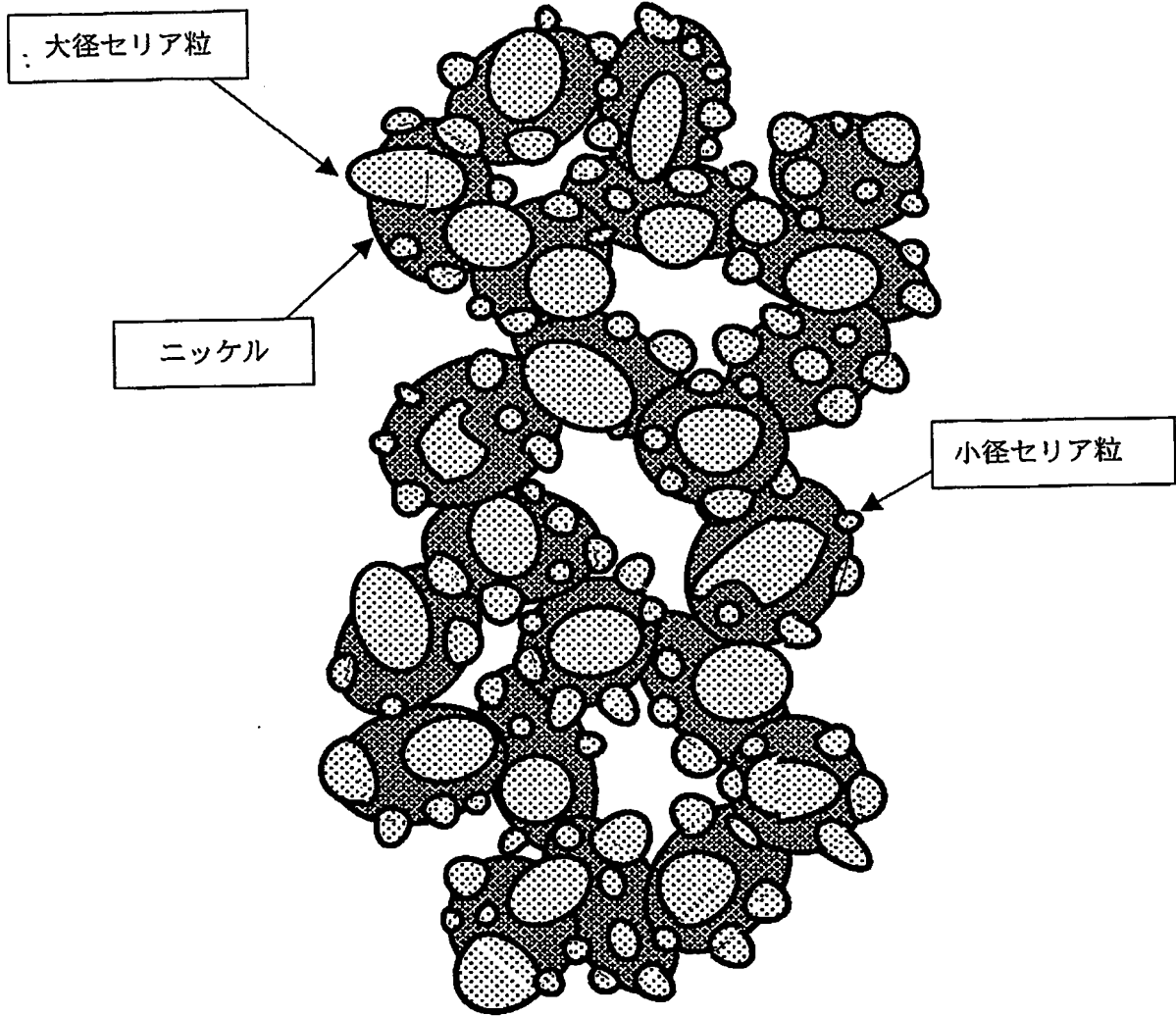
出証特 2004-3117095

- 【図 2】 この発明の燃料極の走査型電子顕微鏡組織写真である。
【図 3】 従来の燃料極の組織を示す説明図である。
【図 4】 固体電解質型燃料電池の発電セルの説明図である。
【図 5】 固体電解質型燃料電池の説明図である。

BEST AVAILABLE COPY

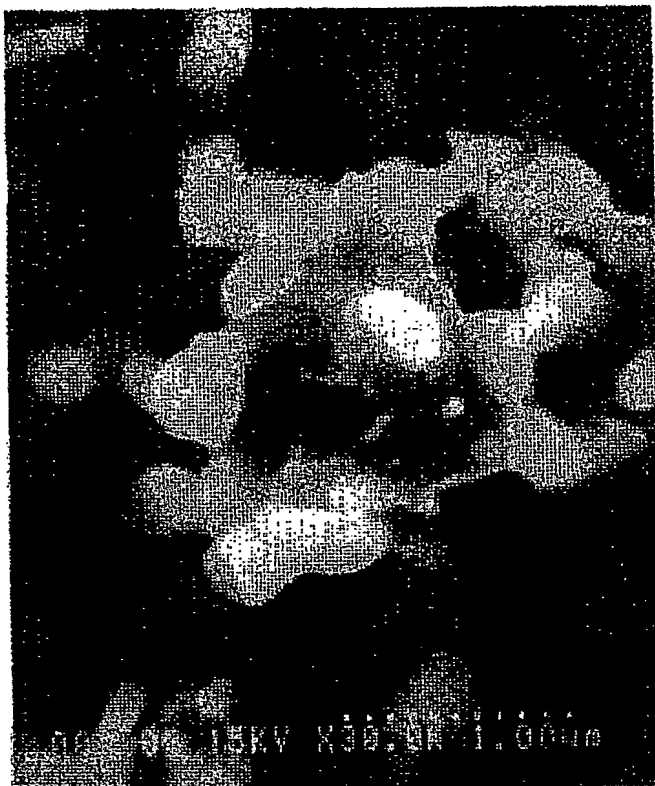
【書類名】図面

【図1】



PRO AVAILABLE COPY

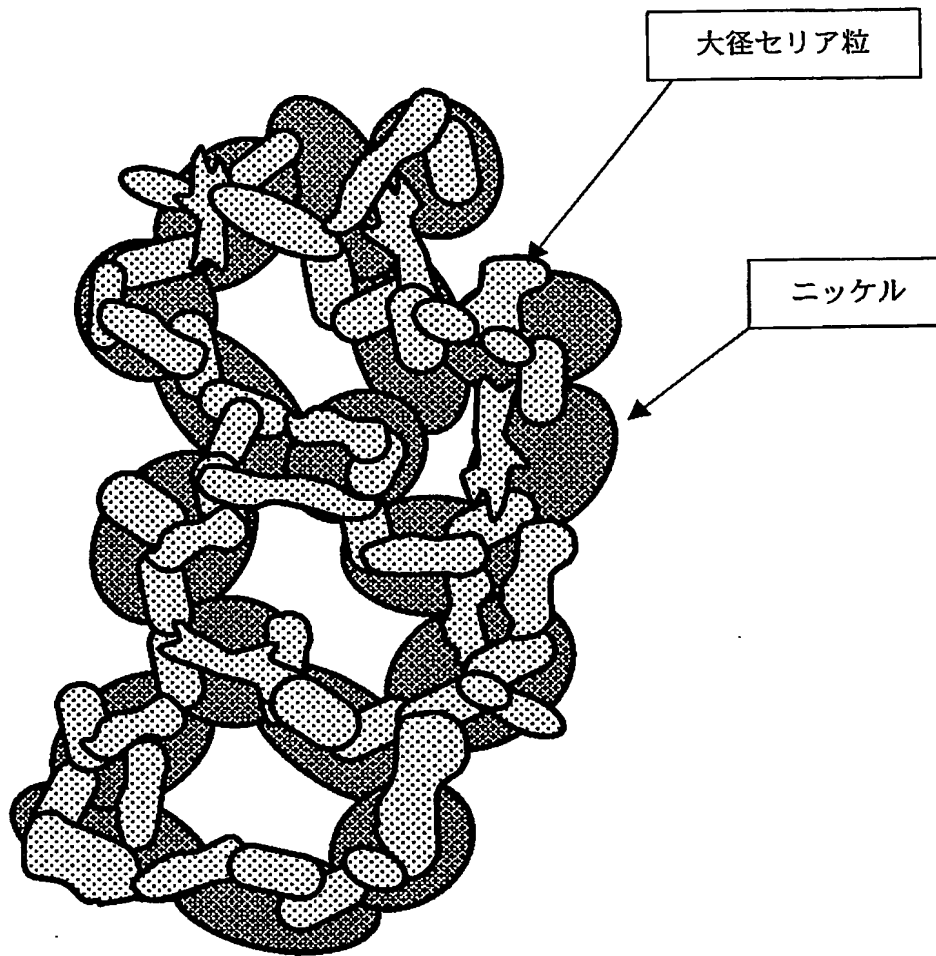
【図2】



BEST AVAILABLE COPY

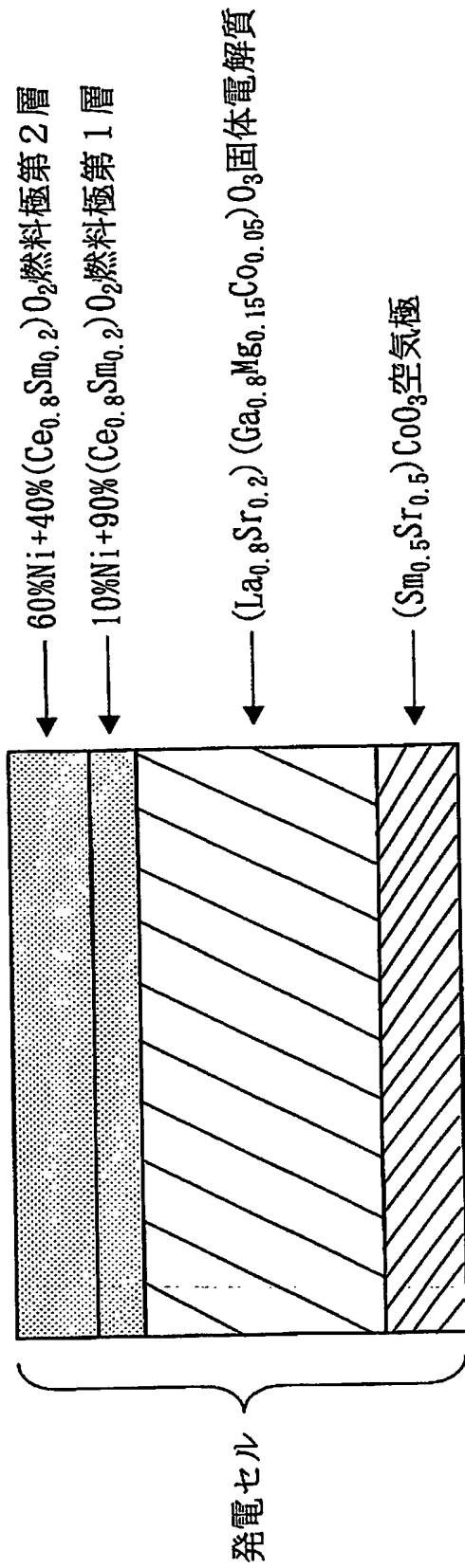
BEST AVAILABLE COPY

【図3】



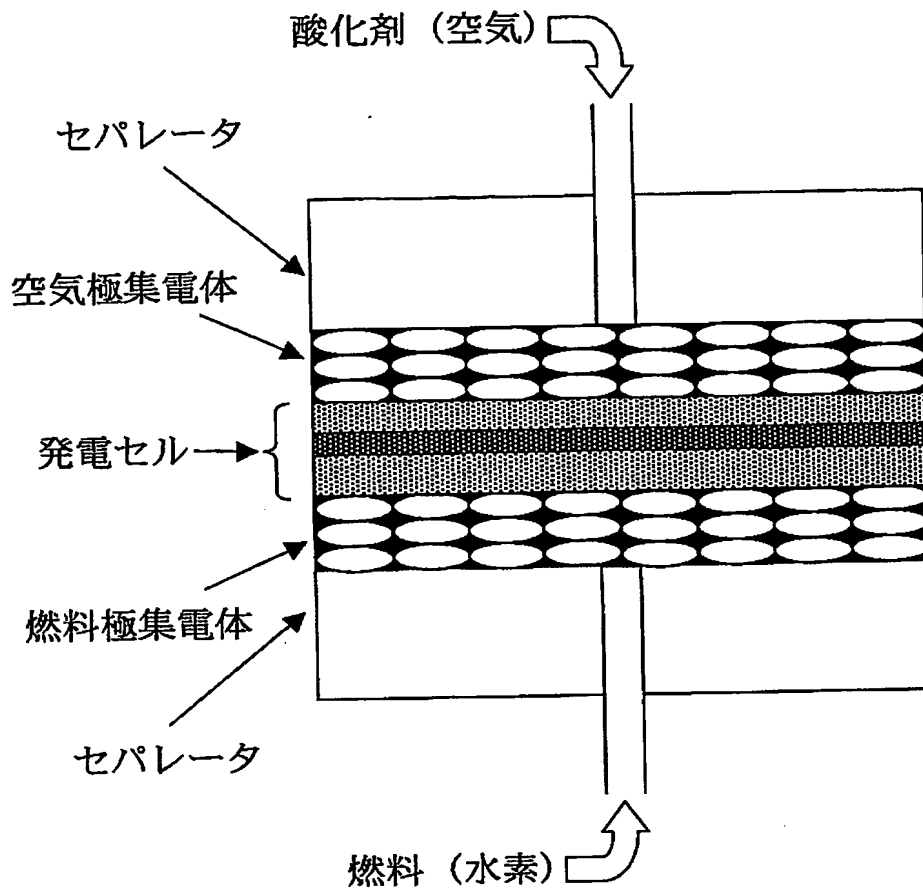
BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



BEST AVAILABLE COPY

【図 5】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】要約書

【要約】

【課題】固体電解質としてランタンガレート系電解質を用いた固体電解質型燃料電池用発電セルを提供する。

【解決手段】ランタンガレート系酸化物イオン伝導体を電解質として用い、前記固体電解質の一方の面に多孔質の空気極が形成され、他方の面に多孔質の燃料極が成形される発電セルを有する固体電解質型燃料電池において、前記燃料極は、ドーブされたセリアとニッケルを含む焼結体からなり、この焼結体におけるニッケルはネットワークを組んでいる多孔質な骨格構造を有し、この多孔質な骨格構造を有するニッケルの表面にドーブされたセリアからなる平均粒径： $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の大径セリア粒が独立して焼着しており、さらに大径セリア粒と大径セリア粒の間に平均粒径： $0.01 \sim 0.09 \mu\text{m}$ の小径セリア粒が独立して焼着しているニッケル配合比率の異なった複数の層からなり、この複数の層は、固体電解質と接する最内層はニッケル比率が $0.1 \sim 20$ 体積％であり、固体電解質と最も離れて積層された最外層はニッケル比率が $60 \sim 99$ 体積％であるように固体電解質から離れるにしたがってニッケル配合比率が増すように積層されている。

【選択図】 図1

BEST AVAILABLE COPY

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-379791
受付番号	50301854700
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年11月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月10日

BEST AVAILABLE COPY

特願 2 0 0 3 - 3 7 9 7 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 2 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 4 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号

氏 名

三菱マテリアル株式会社

BEST AVAILABLE COPY